

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-140935

(43)Date of publication of application : 04.11.1981

(51)Int.Cl. C07C 15/46

C07C 1/24

C07C 5/00

(21)Application number : 55-044164 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1980 (72)Inventor : DEGUCHI TAKASHI

USUI MASAHIRO

HARADA HARUHISA

TOO YASUHIKO

(54) PREPARATION OF STYRENE COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a styrene compound from the corresponding alkylbenzene by the following three processes: oxidation of the alkylbenzene with O₂, reduction of the resulting α -arylalkylhydroperoxide with hydrogen to obtain α -arylalkyl alcohol, and dehydration of the alcohol.

CONSTITUTION: An alkylbenzene of the formula (R₁ is H or methyl; R₂ is H, methyl, ethyl, or isopropyl), e.g. ethylbenzene, is oxidized with molecular oxygen to give α -aryl-alkylhydroperoxide, which is then reduced with hydrogen in the presence of a hydrogenation catalyst, e.g. Pd, to obtain α -arylalkyl alcohol. The α -aryl- alkyl alcohol obtained is dehydrated in the presence of a catalyst to give the corresponding styrene compound.

EFFECT: The production ratio of the styrene compound to an epoxy compound can be freely controlled when the above processes are combined with, e.g. the Halcon process for the preparation of styrene.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—140935

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和56年(1981)11月4日

C 07 C 15/46

1/24

5/00

7248—4H

7248—4H

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ スチレン類の製造方法

⑯ 特 願 昭55—44164

⑰ 出 願 昭55(1980)4月3日

⑱ 発 明 者 出口隆

市原市椎津1353—4

⑲ 発 明 者 碓氷昌宏

市原市椎津1353—4

⑳ 発 明 者 原田治久

市原市青葉台7丁目23—5

㉑ 発 明 者 東尾保彦

市原市有秋台西1丁目9番地

㉒ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉓ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

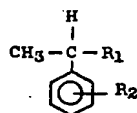
明 細 書

1. 発明の名称

スチレン類の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



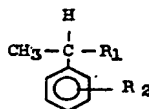
(但し、式中R₁は水素またはメチル基、R₂は水素、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を示す。)

で表わされるアルキルベンゼンを分子状酸素で酸化して、α-アリールアルキルヒドロパーオキシドを生成させる工程、次いで得られたα-アリールアルキルヒドロパーオキシドを水添触媒の存在下、水素還元してα-アリールアルキルアルコールに転化する工程およびα-アリールアルキルアルコールを触媒の存在下に脱水して相応するスチレン類に転化

する工程よりなることを特徴とするスチレン類の製造方法。

2. アルキルベンゼンがエチルベンゼンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 一般式



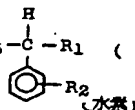
(但し、式中R₁は水素またはメチル基、R₂は水素、メチル基、エチル基またはイソプロピル基を示す。)

で表わされるアルキルベンゼンを分子状酸素で酸化してα-アリールアルキルヒドロパーオキシドを得、次いで該α-アリールアルキルヒドロパーオキシドの一部を触媒の存在下炭素数3~6のオレフィンと接触させることにより、α-アリールアルキルアルコールとエポキシ化合物を得、また上記α-アリ-

ルアルキルヒドロパーオキシドの他の一部を水触媒の存在下、水素還元によってα-アリアルアルキルアルコールに変換した後、これら両者の工程によって得られたα-アリアルアルキルアルコールを触媒の存在下に脱水してステレン類を得ることを特徴とするステレン類の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式 $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{R}_1$ (但し、式中 R_1



は水素またはメチル基、 R_2 は^(不)メチル基、エチル基またはイソプロピル基を示す。)で表わされるアルキルベンゼンの酸化によつて得られた α -アリールアルキルヒドロパーオキシドを水触媒の存在下、水素ガスによつて α -アリールアルキルアルコールに還元し、この α -アリール^{アルキル}アルコールを脱水して相応するステレンを得ることを特徴とするステレンあるいはその誘導体(以下ステレン類と称す)の製造方法に関する

り、他のノツはエチルベンゼンを分子状酸素と接触させエチルベンゼンヒドロパーオキシドを得た後、このエチルベンゼンヒドロパーオキシドを触媒の存在下プロピレン等のオレフィンと接触させることにより α -MBAを得る方法である。後者の方法はいわゆるハルコン法スチレン製造プロセスとして知られている。前者のプロセスはエチルベンゼン酸化工程におけるアセトフェノン収率、アセトフェノン水酸工程における α -MBA収率が共に満足できるものではなく、またこのプロセスによって得られた α -MBA中には、一般に種々の不純物がかなり含まれている。これらの不純物の中には α -MBAの脱水触媒に対して悪影響を及ぼすものもあり、脱水工程の成績を低下させる原因となる。

また、いわゆるハルコン法スチレン製造プロセスの場合は、その反応の性質上スチレンと低圧等モルのオキシラン化合物（例えばプロピレンオキシド）が併産され、両者の比率を任意に調節することが困難であるという欠点を有して

るものである。

すなわち本発明はアルキルベンゼンの酸化によつて α -アリールアルキルヒドロパーオキシドを得る工程、 α -アリールアルキルヒドロパーオキシドを水添触媒の存在下、水素ガスによつて α -アリールアルキルアルコールに変換する工程および α -アリールアルキルアルコールの脱水によつてステレン類を得る工程の3つの工程によつて、アルキルベンゼンから相応するステレン類を製造する方法である。

スチレンは一般にエチルベンゼンを脱水素することにより製造されているが、 α -メチルベンジルアルコール（以下 α -MBAと称す）を脱水することによりスチレンを製造する方法が最近工業的に見をおされてきている。この α -MBAを工業的に製造する方法として次の2つの方法が知られている。1つはエチルベンゼンを触媒の存在下、分子状酸素と接触させアセトフェノンを得た後、このアセトフェノンを水添触媒存在下水素還元し、 α -MBAを得る方法であ

いる。

エチルベンゼンの脱水素反応によるステレン製造プロセスにおいては、エチルベンゼンとステレンとの分離に多大のエネルギーを消費する。そこでエチルベンゼンから純度の高い α -MBAを収率よく得ることができれば、その工業的価値は非常に大きいものとなる。

本発明者らはこのステレン製造プロセスについて鋭意研究を行い本発明に到達したものである。すなわち本発明はアルキルベンゼンを分子状酸素で酸化する工程、次いで酸化反応によって得られた α -アリールアルキルヒドロパーオキシドを水添触媒の存在下、水素還元する工程、次いで水素還元によって得られた α -アリールアルキルアルコールを脱水することによりステレン類を製造する工程の3つの工程よりなることを特徴とするアルキルベンゼンからのステレン類の製造方法である。

本発明方法の出発原料となるアルキルベンゼン、としてエチルベンゼン
n、クメン、ジエチルベンゼン、o-、m-、p-

よび β -エチルトルエン、 α -、 β -、および γ -ジイソプロピルベンゼン等があげられ、これらの出発原料から本発明方法によってそれぞれスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、 α -、 β -、および γ -メチルスチレン、 α -、 β -、および γ -メチル- α -メチルスチレン、 α -、 β -、および γ -ジイソプロピニルベンゼン等のスチレン類が得られる。

本発明方法の通常の実施態様は次の如くである。即ちアルキルベンゼンの酸化については、液相中に分子状酸素、好ましくは空気を吹きこんで行う。この時場合によってはアルカリ水溶液を共存させることが望ましい。アルキルベンゼンの反応率はその種類によって異なるが、例えばエチルベンゼンの場合にはパーオキシドの分解を考慮して、 $1/5$ 程度におさえるのがよい。酸化反応器から出た α -アリールアルキルヒドロパーオキシドの液体は、そのままあるいは濃縮あるいは希釈抽出されて次の反応に供される。

させることにより脱水反応を行う方法であり、特開昭47-4969号、特開昭49-56932号等はこの方法についての記載がある。また液相脱水反応法とは、溶媒中に存在している脱水触媒と液状の α -アリールアルキルアルコールとを接触させることにより脱水反応を行う方法であり、特開昭52-36629号、米国特許第3,526,674号等にその記載が見られる。本発明者らはこの α -アリールアルキルアルコールの脱水反応についても鋭意研究を行いスルホン酸触媒の存在下、反応温度 $180 \sim 240^\circ\text{C}$ 、反応圧力600 mmHg（絶対圧）以下で α -アリールアルキルアルコールの脱水反応を行うことにより、高純度のスチレン類が収率よく得られることを見出して先に特許出願した。

このようにアルキルベンゼンの酸化によって α -アリールアルキルヒドロパーオキシドを得る工程、 α -アリールアルキルヒドロパーオキシドの水素によって、 α -アリールアルキルアルコールを得る工程および α -アリールアルキル

α -アリールアルキルヒドロパーオキシドの水素反応は、水素触媒の存在下 100°C 以下の温度で水素ガスと接触させることによって行われる。反応圧力については常圧でも十分反応が進行するが、場合によっては数気圧程度の加圧下で反応を行ってもよい。

水素触媒としてはパラジウム、白金あるいはニッケル系触媒が優れているが、中でもパラジウム系触媒が特に好ましく用いられる。このような水素反応によって α -アリールアルキルヒドロパーオキシドから定量的に α -アリールアルキルアルコールが得られる。このようにして粗 α -アリールアルキルアルコールが得られるが、これから未反応アルキルベンゼンあるいは抽出溶媒を取り除くことにより容易に不純物含量の少ない α -アリールアルキルアルコール^{を得ることができる。次に α -アリールアルキルアルコールの}の脱水反応について説明する。脱水反応は気相法または液相法で行われる。気相脱水反応法とは、 α -アリールアルキルアルコールを気化させた後、アルミナ、ゼオライト等の固体触媒と接触

ルアルコールの脱水によってスチレン類を得る工程の3工程を組合せることによって工業的に有利にスチレン類を製造することができる。

また、本発明方法の特徴の1つはアルキルベンゼンの酸化によって得られた α -アリールアルキルヒドロパーオキシドを利用する他のプロセスと組み合わせることにより、工業的に有利にスチレン類を製造することができることである。

例えばいわゆるハルコン法スチレン製造プロセスと本発明方法のプロセスとを組み合わせることにより、スチレンとエポキシ化合物の生産比率をほとんど自由にコントロールすることができ、その工業的価値は非常に高いものである。

すなわちこのように組み合わせることによってエチルベンゼンの酸化によって得られたエチルベンゼンヒドロパーオキシドの一部をオレフィンとのエポキシ化反応に供することにより、 α -MBAに変換せしめ、また他の一部を触媒の存在下水素ガスと接触させることにより、 α -

MBAに変換せしめた後、両者の反応によって得られた α -MBAを脱水することによりステレンを得る方法が可能になる。この方法においてエチルベンゼンヒドロパーオキシドのエポキシ化反応に供する量と水素還元反応に供する量の比率を変えることにより、ステレンとエポキシ化化合物の生産比率をほとんど自由にコントロールすることができる。

また、本発明方法のプロセスをキューメン法フェノール製造プロセスと組み合わせることにより、フェノールと α -メチルステレンとを工業的に併産することができるし、 α -メチルプロピルベンゼン酸化法によるレゾルシン製造プロセスと組み合わせることにより、レゾルシンと α -メチルプロピルベンゼンを併産することも可能である。

ステレン、ジビニルベンゼン等は工業的にはほとんど相応するアルキルベンゼンの脱水素反応によって製造されているが、一般にアルキルベンゼンとそれに相応するステレン類との沸点

の差がかなり小さく、反応後両者の分離に多大のエネルギーを必要としている。また、ステレン類は高温で非常に重合しやすく、そのために蒸留による精製が困難なこともあり、ジビニルベンゼンの場合はその製品中に数十%のジエチルベンゼン、エチルビニルベンゼン等を含んでいる。本発明方法では純度のよい α -アリアルアルキルアルコールが脱水反応工程に供されるため、脱水反応後簡単な精製により純度の高いステレン類を収率よく得ることができる。

以下に実施例によって本発明方法を説明するが、本発明の範囲はこれらによって制限を受けるものではない。

実施例1 (エチルベンゼンの酸化反応によるエチルベンゼンヒドロパーオキシドの合成)

500ccのツロフラスコに300gのエチルベンゼンを仕込み、攪拌器、冷却管、空気吹込管、温度計を取りつける。フラスコを油浴中に入れ、エチルベンゼンの温度を120℃に加熱した後、攪拌器で攪拌しながら空気を100

cc/minの流速でエチルベンゼン中に通じた。4時間反応を行った後、空気の吹き込みを停止し、反応液を冷却した。

この液のパーオキシド濃度等を分析したところ下記の表1に示したような結果が得られた。

表 1

成 分 名	濃度 (wt%)
エチルベンゼンヒドロパーオキシド	5.85
アセトフェノン	0.18
α -メチルベンジルアルコール	0.13
フェノール	不検出

実施例2 (エチルベンゼンヒドロパーオキシドの水素添加反応)

実施例1の実験によって得られた反応液200gを500mlステンレスオートクレーブに仕込み、5%Pd-カーボン触媒(日興理化学製)0.1gを加えた。水素圧54/cm、反応温度50℃で30分反応を行った後、反応液を取り出しパーオキシド濃度等を分析した。ま

た、他の触媒についても同様の方法で実験を行い下記の表2に示す結果を得た。

表 2

実験番号	触 媒	エチルベンゼンヒドロパーオキシド転化率(%)	α -メチルベンジルアルコール生成選択率(%)
1	5%Pd-カーボン	100	100
2	5%Pt-カーボン	100	98.7
3	ラネーニッケル	98.4	97.8

(注) 触媒はいずれも日興理化学製である。

表2に示したようにエチルベンゼンヒドロパーオキシドはほとんど定量的に α -メチルベンジルアルコールに還元された。

実施例3 (エチルベンゼンヒドロパーオキシドとプロピレンのエポキシ化反応)

実施例1で得られた反応液をエチルベンゼンヒドロパーオキシドの濃度が35重量%になるまで濃縮した。この濃縮液100gとモリブデンアセチルアセトナート10gを200mlのステンレス製オートクレーブに加えた後、

プロピレン50gを圧入した。オートクレーブを120℃に加熱して1時間反応を行った。この時反応圧力は約30.4/cm²であった。反応終了後冷却して反応液の分析を行い、下記表3に示す結果を得た。

表 3

	エチルベンゼンヒドロ パーオキシド転化率(%)	α-メチルベンジルアルコール 生成選択率(%)
実施例3	98.7	81.2

実施例4 (α-メチルベンジルアルコールの脱水反応)

実施例2の実験番号1の実験によって得られた反応液を精留し、エチルベンゼンを取りのぞき、α-メチルベンジルアルコールの純度が98.2%の液を得た。気相流通式反応装置にアルミナ触媒5gをつめて、280℃に加熱した後、先に得た98.2%の純度のα-メチルベンジルアルコールを50g/hrの流速で流した。得られた反応液を有機層と水層に分離し

た後、有機層をガスクロマトグラフィーによって分析し、下記の実例4に示す結果を得た。

実施例5

実施例3の実験によって得られた反応液を精留し、エチルベンゼン、プロピレンオキシドを取りのぞき、α-メチルベンジルアルコールの純度が76.2% (アセトフェノン含量16.8%)の液を得た。この液と実施例4において用いた液を50重量%ずつ混合した液を原料液として実施例4と同じ条件で脱水反応を行い、表4に示す結果を得た。

なお、実施例4および5において用いたアルミナ触媒はアルミニウムイソプロポキシドを加水分解した後500℃で6時間焼成したものを用いた。

表 4

	α-メチルベンジル アルコール転化率(%)	スチレン生成 選択率(%)
実施例4	99.2	98.9
5	98.5	97.2

なお、表4に示した値はいずれも反応開始10時間後の値である。